

⑤ Int. Cl. <sup>3</sup> - Int. Cl. <sup>2</sup>

Int. Cl. <sup>2</sup>:

**C 07 D 307/89**

B 01 J 23/20

⑥ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 29 48 163 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 29 48 163**

⑫

Aktenzeichen:

P 29 48 163.8-42

⑬

Anmeldetag:

29. 11. 79

⑭

Offenlegungstag:

4. 6. 80

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

29. 11. 78 Japan P 146459-78

⑳

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

㉑

Anmelder:

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Osaka (Japan)

㉒

Vertreter:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;  
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.;  
Glaeser, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

㉓

Erfinder:

Sato, Takahisa; Nakanishi, Yoshiyuki; Maruyama, Keizo; Himeji, Hyogo;  
Suzuki, Takehiko, Ohtsu, Shiga (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DE 29 48 163 A 1**

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator in einen Festbettkonverter mit mehreren Rohren eingebracht wird, wobei der Katalysator aus einem katalytisch aktiven Material aus 1 bis 20 Gewichtsteilen als  $V_2O_5$  eines Vanadiumoxids, 99 bis 80 Gewichtsteilen eines Titanoxids vom Anatastyp, welches porös ist und einen Teilchendurchmesser praktisch von 0,4 bis 0,7  $\mu m$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $m^2/G$  aufweist, und auf 100 Gewichtsteile der Summe dieser beiden Komponenten 0,01 bis 1 Gewichtsteil  $Nb_2O_5$  eines Nioboxids, 0,05 bis 1,2 Gewichtsteile als Oxid mindestens eines der Bestandteile von Kalium-, Caesium-, Rubidium- und/oder Thalliumoxid und 0,2 bis 1,2 Gewichtsteile als  $P_2O_5$  an Phosphor und einem porösen Träger mit einem Aluminiumoxidgehalt von nicht mehr als 10 Gew.-%, einem Siliciumcarbidgehalt von mindestens 80 Gew.-% und einer scheinbaren Porosität von mindestens 10 %, der das katalytisch aktive Material darauf trägt, aufgebaut ist, wobei das Gesamtvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 0,15 bis 0,45  $\mu m$ , welche in der Schicht des katalytisch aktiven Materials auf dem Träger vorliegen, mindestens 50 % desjenigen der Poren mit einem Durchmesser von nicht mehr als 10  $\mu m$ , die in der Schicht des katalytisch aktiven Materials vorliegen, beträgt und daß o-Xylol oder Naphthalin und Sauerstoff oder ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas durch die Katalysatorschicht bei einer Temperatur von 300 bis 450°C geführt wird und katalytisch das o-Xylol oder Naphthalin dabei oxidiert wird.

2) Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator der ersten Stufe in einen Festbettreaktor mit mehreren Rohren zu einer Höhe von 30 bis 70 % der Gesamthöhe der Katalysatorschicht von der Gaseinlaßseite eingefüllt wird und ein zweiter Katalysator, welcher zu dem Katalysator der ersten Stufe mit der Ausnahme gleich ist, daß sein Phosphorgehalt 0,4 bis 1,2 Gew.-% als  $P_2O_5$  beträgt, zu einer Höhe von 70 bis 30 % der Gesamthöhe der Katalysatorschicht des Konverters von der Gasauslaßseite gepackt wird, wobei der Katalysator der ersten Stufe ein aus 1 bis 20 Gewichtsteilen als  $V_2O_5$  eines Vanadiumoxids, 99 bis 80 Gewichtsteilen eines Titanoxids vom Anatastyp, welches porös ist und einen Teilchendurchmesser von praktisch 0,4 bis 0,7  $\mu m$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $m^2/g$  besitzt, und auf 100 Gewichtsteile der Summe dieser beiden Komponenten 0,01 bis 1 Gewichtsteil als  $Nb_2O_5$  eines Nioboxids, 0,05 bis 1,2 Gewichtsteilen als Oxid mindestens eines Kalium-, Caesium-, Rubidium- oder Thalliumoxids bestehenden Bestandteils und 0,2 bis 0,4 Gewichtsteilen als  $P_2O_5$  an Phosphor aufgebauten katalytisch aktiven Materials und ein poröser Träger mit einem Aluminiumoxidgehalt von nicht mehr als 10 Gew.-%, einem Siliciumcarbidgehalt von mindestens 80 Gew.-% mit einer scheinbaren Porosität von mindestens 10 %, der die katalytisch aktiven Materialien darauf trägt, verwendet werden, <sup>wo</sup> bei das Gesamtvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 0,15 bis 0,45  $\mu m$ , die in der Schicht des katalytisch aktiven Materials auf dem Träger vorliegen, mindestens 50 % desjenigen der Poren mit einem Durchmesser von nicht mehr als 10  $\mu m$ , die in der Schicht des katalytisch aktiven Materials vorliegen, beträgt, und daß o-Xylol oder Naphthalin und Sauerstoff oder ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas durch die gestapelten Katalysatorschichten

bei einer Temperatur von 300 bis 450°C unter katalytischer Oxidation des o-Xylols oder Naphthalins geführt wird.

3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin das Produktgas aus dem Festbettkonverter mit mehreren Rohren mittels eines Wärmeaustauschers abgekühlt wird, das abgekühlte Produktgas zu einem Schaltungskühler (switch condenser), welcher zur Rückgewinnung von Phthalsäureanhydrid fähig ist, geführt wird, das gebildete Gas darin bei einer Temperatur höher als dem Taupunkt des Wassers im Produktgas abgekühlt wird und das Phthalsäureanhydrid gewonnen wird, ein Teil des Abgases aus dem Kühler zu dem Konverter zurückgeführt wird und mit dem Ausgangsgas zur weiteren Umsetzung vermischt wird und entweder der Rest des Abgases direkt ausgetragen wird oder er zu einem katalytischen Verbrennungssystem und zur vollständigen Verbrennung darin geführt wird.

4) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin das gebildete Gas aus dem Festbetteaktor mit mehreren Rohren mittels eines Wärmeaustauschers abgekühlt wird, das abgekühlte Produktgas zu einem zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid eingerichteten Schaltungskühler geführt wird, das Produktgas darin bei einer höheren Temperatur als dem Taupunkt des Wassers im Produktgas abgekühlt wird und das Phthalsäureanhydrid gewonnen wird, das gesamte Abgas von dem Kühler zu einem zur Gewinnung von Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid eingerichteten Turm geführt wird, ein Teil des mit Dampf bei der Temperatur des Turmoberteiles gesättigten Abgases zu dem Konverter zurückgeführt und mit dem Ausgangsgas zur weiteren Umsetzung vermischt wird und entweder der Rest des Abgases direkt ausgetragen wird

oder zu einem katalytischen Verbrennungssystem geführt wird und hierin vollständig verbrannt wird.

5) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin das Produktgas aus dem Festbettkonverter mit mehreren Rohren durch einen Wärmeaustauscher gekühlt wird, das abgekühlte Produktgas zu einem zur Rückgewinnung von Phthalsäureanhydrid eingerichteten Schaltungskühler geführt wird, das Produktgas darin bei einer höheren Temperatur als dem Taupunkt des Wassers im Produktgas abgekühlt wird und das Phthalsäureanhydrid gewonnen wird, das gesamte Abgas aus dem Kühler zu einem katalytischen Verbrennungssystem geführt wird und vollständig verbrannt wird und das verbrannte Gas zu einer Wasserentfernungsvorrichtung geführt und die Feuchtigkeit hieraus entfernt wird und ein Teil des erhaltenen Gases zu dem Konverter zurückgeführt und mit dem Ausgangsgas zur weiteren Umsetzung vermischt wird und der Rest des Abgases aus dem System ausgetragen wird.

6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein Material mit einem Siliciumcarbidgehalt von 98 % und einer Porosität von mindestens 10 % verwendet wird.

7) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsgas ein Gas mit einem Gehalt an o-Xylol oder Naphthalin in einer Konzentration von 60 bis 100 g/Nm<sup>3</sup> verwendet wird.

8) Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Dampfphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus einem katalytisch aktiven Material besteht, welches aus 1 bis 20 Gewichtsteilen als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

eines Vanadiumoxids, 99 bis 80 Gewichtsteilen eines Titanoxids vom Anatastyp, welches porös ist und einen Teilchendurchmesser praktisch von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt, und auf 100 Gewichtsteile der Summe aus diesen beiden Komponenten 0,01 bis 1 Gewichtsteil als  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  eines Nioboxids, 0,05 bis 1,2 Gewichtsteilen als Oxid mindestens eines Kalium-, Caesium-, Rubidium- und/oder Thalliumoxids und 0,2 bis 1,2 Gewichtsteilen als  $\text{P}_2\text{O}_5$  an Phosphor und einem porösen Träger mit einem Aluminiumoxidgehalt von nicht mehr als 10 Gew.-%, einem Siliciumcarbidgehalt von mindestens 80 Gew.-% und einer scheinbaren Dichte von mindestens 10 %, der das katalytisch aktive Material trägt, aufgebaut ist, wobei das Gesamtvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 0,15 bis 0,45  $\mu\text{m}$ , das in der Schicht des katalytisch aktiven Materials auf dem Träger vorliegt, mindestens 50 % derjenigen der Poren mit einem Durchmesser von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$ , die in der Schicht des katalytisch aktiven Materials vorliegen, beträgt.

WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE  
Zugelassen beim Europäischen Patentamt

2948163

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND  
DR. M. KOHLER  
DIP.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG  
DIP.-ING. J. GLAESER

DIP.-ING. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

TELEFON: 089-555176/7  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

NACHGEREICHT

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

1. Februar 1980

W. 43586 - Ko/G

13/Sr

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.,  
Osaka (Japan)

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Dampfphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Dampfphasenoxidation eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases, welches o-Xylol oder Naphthalin in hoher Konzentration

030023/0875

enthält, sowie einen für die Ausführung dieses Verfahrens geeigneten Katalysator.

Gemäß der Erfindung ergibt sich ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid in stabiler Weise mit hoher Produktivität durch katalytische Dampfphasenoxidation eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases, welches o-Xylol oder Naphthalin in hoher Konzentration von beispielsweise mehr als  $60 \text{ g/Nm}^3$  enthält, in Gegenwart eines Vanadiumoxid enthaltenden Katalysators, während die Gefahr der Explosion sowohl am Gaseinlaß als auch am Gasauslaß des Konverters vermieden wird, sowie ein für dieses Verfahren geeigneter Katalysator.

Phthalsäureanhydrid wurde bisher durch katalytische Dampfphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin unter Anwendung von Luft als molekularen Sauerstoff enthaltendem Gas hergestellt. Zur Vermeidung der Gefahr der Explosion ist es bei dem üblichen Verfahren üblich, die Konzentration des Ausgangsgases unterhalb der unteren Explosionsgrenze während der Umsetzung zu halten. Beispielsweise wird bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol die Konzentration des Ausgangsgases bei unterhalb  $40 \text{ g/Nm}^3$  gehalten. Auf Grund des technologischen Fortschrittes hinsichtlich der Selektivität und der Wärmebeständigkeit der Katalysatoren und der Reaktionsausstattung wurden Operationen innerhalb des explosiven Bereiches in den letzten Jahren zur Erhöhung der Produktivität je Konvertereinheit und der Einsparung von Energie versucht. Nach diesen Arbeitsgängen wird die Konzentration von o-Xylol in der Luft auf mehr als  $40 \text{ g/Nm}^3$  bei der vorstehenden katalytischen Dampfphasenoxidation erhöht. Vorschläge hinsichtlich derartiger Verfahren sind in den japanischen Patentveröffentlichungen 40539/75 entsprechend der DEOS 2 417 145, 40514/75 entsprechend der DEOS 2 330 841 und 134618/74



01.02.80

2948163

- 3 -

NACHGEREICHT

entsprechend der DE-OS 23 09 657 gebracht.

Die praktische Ausführung dieser Verfahren mit hoher Gaskonzentration erfolgt unter Anwendung eines o-Xylol/Luft-Verhältnisses von höchstens  $60 \text{ g/Nm}^3$ , wie es im einzelnen in Chemical Engineering, März 1974, S. 82 und I. Chem. E. Symposium Series, 1976, Bd. 50, S. 4 beschrieben ist. Der Grund hierfür ist nicht vollständig klar, jedoch vermutlich besteht der Zweck darin, die Zusammensetzung des produzierten Gases am Auslaß des Konverters außerhalb des explosiven Bereiches zu halten. Die Zusammensetzung des Ausgangsgases an dessen Einlaßteil liegt jedoch innerhalb des explosiven Bereiches. Wie andererseits in der US-PS 3 296 281 beschrieben, kann aufgrund der Erhöhung der Lineargeschwindigkeit des Gases zwischen dem Materialeinbringungsabschnitt und der Katalysatorschicht im Konverter die Gefahr der Explosion bei einer Gaskonzentration bis zu einer gewissen Stelle verhindert werden, selbst wenn die Gaszusammensetzung im stationären Zustand innerhalb des explosiven Bereiches liegt. Nachdem das Gas jedoch den Gasauslaß des Konverters verlassen hat, ist es unmöglich, im Hinblick auf die Durchführung der Gewinnung des erhaltenen Phthalsäureanhydrides den ersichtlichen explosiven Bereich der Gaszusammensetzung durch Erhöhung der Lineargeschwindigkeit des Gases zu verringern.

Es kann als sicher unterstellt werden, daß die Oxidationsreaktion bei einer erhöhten Konzentration des Ausgangsgases sicherer als die gewöhnlichen Operationen außerhalb des explosiven Bereiches ist, da die Konzentration des verbliebenen Sauerstoffes in dem Produktgas abnimmt. Dies trifft jedoch auf ein o-Xylol/Luftverhältnis bis zu etwa  $60 \text{ g/Nm}^3$  zu und es ist schwierig, dieses Prinzip auf höhere Gaskonzentrationen anzuwenden. Wenn die Um-

030023/0875

setzung einfach bei einer erhöhten o-Xylol-Luftkonzentration von mehr als  $60 \text{ g/Nm}^3$  ausgeführt wird, nimmt die Konzentration des verbliebenen Sauerstoffes zwangsläufig weiterhin ab. Da jedoch die Konzentrationen an verbrennbarem Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Kohlenmonoxid und dergleichen zunehmen, liegt die Zusammensetzung des gebildeten Gases innerhalb des explosiven Bereiches.

Ein weiterer möglicher Grund hierfür ist die Beschränkung hinsichtlich der Leistung des Katalysators, wie in I. Chem.E.Sym. Series (1976, Bd. 50, S. 4) angegeben ist. Die katalytische Dampfphasenoxidation von o-Xylol zur Bildung von Phthalsäureanhydrid ist äußerst exotherm. Falls die Konzentration des Gases abnormal erhöht wird, tritt leicht eine sog. mit "Wärmeflecken" (Heißstellen) bezeichnete Wärmeerzeugung lokal in der Katalysatorschicht auf. Dies induziert eine übermäßige Oxidationsreaktion, wodurch sich ein Abfall der Ausbeute an Phthalsäureanhydrid und eine markante Schädigung des Katalysators an den Wärmefleckenstellen ergibt. Es wurde zwar gefunden, daß, falls o-Xylol katalytisch mit Luft in der Dampfphase bei einer Konzentration von  $80 \text{ g/Nm}^3$  unter Anwendung der Katalysatoren, wie beispielsweise in der JP-Patentveröffentlichung 41271/74, entsprechend der US-PS 3 926 846 und der JP-Patentveröffentlichung 42096/76, entsprechend der DE-OS 22 38 067 und 49189/76, entsprechend der DE-OS 24 36 009 beschrieben, oxidiert wird, beispielsweise bei dem in der JP-Patentveröffentlichung 41271/74 aufgeführten Katalysator, die Temperatur des Heißfleckens  $500^\circ\text{C}$  überschreitet und Nebenreaktionen unter Bildung von Maleinsäureanhydrid, Benzoesäure, Kohlendioxid und dergleichen zunehmen und daß die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid 100 Gew.% in keinem Fall erreichen kann. Deshalb

ist es schwierig, Phthalsäureanhydrid in hoher Ausbeute zu erhalten, selbst wenn das Verhältnis von o-Xylol/Luft einfach auf mehr als  $60 \text{ g/Nm}^3$  bei den üblichen bekannten Verfahren unter Anwendung von bekannten üblichen Katalysatoren erhöht wird.

Im Rahmen der Erfindung wurde nach Reaktionsbedingungen gesucht, unter denen die Temperatur der Heißflecken niedrig ist und Nebenreaktionen verringert werden, selbst bei hohen Gaskonzentrationen, und nach geeigneten Katalysatoren zur Erzielung dieser Reaktionsbedingungen. Dabei wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung des Gases im Reaktionssystem stets außerhalb des explosiven Bereiches gehalten werden kann, wenn ein Teil des nach der Gewinnung des Phthalsäureanhydrides verbliebenen Abgases zu dem Konverter zur Wiederverwendung zurückgeführt wird. Es wurde erfolgreich ein Verfahren entwickelt, das zur Lieferung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Dampfphasenoxidation in sicherer und stabiler Weise von o-Xylol selbst bei einer o-Xylolkonzentration von mehr als  $60 \text{ g/Nm}^3$ , <sup>wurde</sup> geeignet ist. Ferner <sup>wurde</sup> ein für die Ausführung dieses Verfahrens geeigneter Katalysator entwickelt. Spezifisch wurde im Rahmen der Erfindung festgestellt, daß, falls die Temperatur des Gases am Einlaß des Katalysatorschichtbereiches bei nicht mehr als  $150^\circ \text{C}$  gehalten wird und die Konzentration des Sauerstoffs in dem Ausgangsgas bei nicht mehr als 12 Vol.% gehalten wird, die Explosionsgefahr vollständig vermieden wird und infolgedessen jede gewünschte Konzentration von o-Xylol angewandt werden kann und daß unter diesen Gasbedingungen das Gas vollständig außerhalb des explosiven Bereiches liegt, selbst an einer Stelle hinter dem Auslaß des Reaktors. Infolgedessen wurde im Rahmen der Erfindung ein Vanadium-Titanoxidkatalysator entwickelt, welcher Titanoxid vom Anatastyp, welches porös ist und einen Teil

chendurchmesser von etwa 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $\text{m}^2/\text{g}$  als Katalysator enthält, umfaßt, welcher seine katalytische Aktivität selbst während eines langen Zeitraumes innerhalb eines niedrigen Bereiches der Sauerstoffkonzentration nicht verliert.

Der Katalysator gemäß der Erfindung zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid umfaßt ein katalytisch aktives Material aus 1 bis 20 Gewichtsteilen  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Vanadiumoxid, 99 bis 80 Gewichtsteilen  $\text{TiO}_2$  als Titanoxid vom Anatastyp, welches porös ist und einen Teilchendurchmesser praktisch von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt und auf 100 Gewichtsteilen der Summe dieser beiden Komponenten eine Menge von 0,01 bis 1 Gewichtsteilen als  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als Nioboxid und 0,05 bis 1,2 Gewichtsteilen als Oxid mindestens eines Bestandteiles aus der Gruppe von Kalium, Caesium, Rubidium und Thallium und 0,2 bis 1,2 Gewichtsteilen als  $\text{P}_2\text{O}_5$  an Phosphor, wobei dieses katalytisch aktive Material auf einem porösen Träger mit einem Aluminiumoxidgehalt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) von nicht mehr als 10 Gew.-%, einem Siliciumcarbidgehalt ( $\text{SiC}$ ) von mindestens 80 Gew.-% und einer scheinbaren Porosität von mindestens 10 % getragen wird, wobei das Gesamtvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 0,15 bis 0,45  $\mu\text{m}$  in der Schicht des katalytisch aktiven Materials auf dem Träger mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70 % desjenigen der Poren mit einem Durchmesser von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  beträgt, die in dieser Schicht der katalytisch aktiven Materialien vorhanden sind.

Bei einer Ausbildungsform der vorliegenden Erfindung wird Phthalsäureanhydrid hergestellt, indem ein gasförmiges Gemisch, welches Naphthalin oder o-Xylol und Luft oder

ein weiteres molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas enthält, durch einen mit dem vorstehenden Katalysator gepackten Konverter geführt wird, katalytisch das Naphthalin oder o-Xylol in der Dampfphase bei erhöhter Temperatur oxidiert wird, das erhaltene Phthalsäureanhydrid enthaltende Gas zu einem Schaltkondensator geführt wird, die Temperatur des Gases auf eine Temperatur höher als der Taupunkt des Wassers im Reaktionsprodukt Gas abgekühlt wird und das Phthalsäureanhydrid gewonnen wird und ein Teil des Abgases aus dem Kondensator ohne Entfernung des Wassers hieraus zurückgeführt wird und dann mit dem Ausgangsgas vermischt wird.

Bei einer weiteren Ausführungsform wird eine geschichtete Katalysatorschicht verwendet, die aus einer Schicht des "Katalysators der ersten Stufe" und einer Schicht des "Katalysators der zweiten Stufe" aufgebaut ist. Der Katalysator der ersten Stufe umfaßt ein katalytisch aktives Material aus 1 bis 20 Gew.Teilen  $V_2O_5$ , 99 bis 80 Gew.Teilen  $TiO_2$  vom Anatastyp, das porös ist und einen Teilchendurchmesser praktisch von 0,4 bis 0,7  $\mu m$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $m^2/g$  besitzt, und auf 100 Gew.Teile der Summe dieser beiden Komponenten 0,01 bis 1 Gew.Teile an  $Nb_2O_5$ , 0,05 bis 1,2 Gew.Teile mindestens eines Bestandteiles aus der Gruppe von  $K_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $Rb_2O$  und  $Tl_2O$  und 0,2 bis 0,4 Gew.Teile  $P_2O_5$  und einen Träger mit einem Aluminiumoxidgehalt von nicht mehr als 10 Gew.%, einem Siliciumcarbidgehalt von mindestens 80 Gew.% und einer scheinbaren Porosität von mindestens 10 %, wobei das katalytisch aktive Material hierauf getragen wird, wobei das Gesamtvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 0,15 bis 0,45  $\mu m$  in der Schicht des katalytisch aktiven Materials auf dem Träger mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70 %, desjenigen der Poren

01.02.80

2948163

- 8 -

NACHGEREICHT

mit einem Durchmesser von nicht mehr als  $10\text{ }\mu\text{m}$  in dieser Schicht des katalytisch aktiven Materials beträgt. Der Katalysator der ersten Stufe nimmt 30 bis 70 % der Gesamthöhe der Katalysatorschicht in dem Reaktionsrohr von dem Einlaß für das Ausgangsgas ein. Der Katalysator der zweiten Stufe umfaßt ein katalytisch aktives Material aus 1 bis 20 Gewichtsteilen  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 99 bis 80 Gewichtsteilen des  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp, welches porös und einen Teilchendurchmesser praktisch von  $0,4$  bis  $0,7\text{ }\mu\text{m}$  hat und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis  $60\text{ m}^2/\text{g}$  hat, und je 100 Gewichtsteilen der Summe dieser beiden Komponenten 0,01 bis 1 Gewichtsteile  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0,05 bis 1,2 Gewichtsteile mindestens eines der Materialien  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$  und  $\text{Tl}_2\text{O}$  und 0,4 bis 1,2 Gewichtsteile  $\text{P}_2\text{O}_5$  und einen Träger mit einem Aluminiumoxidgehalt von nicht mehr als 10 Gew.-%, einem Siliciumcarbidgehalt von mindestens 80 Gew.-% und einer scheinbaren Porosität von mindestens 10 %, der das katalytisch aktive Material darauf trägt, worin das Gesamtvolumen der Poren mit einem Durchmesser von  $0,15$  bis  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  in der Schicht des katalytisch aktiven Materials auf dem Träger mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70 % desjenigen der Poren mit einem Durchmesser von nicht mehr als  $10\text{ }\mu\text{m}$  in der Schicht des katalytisch aktiven Materials beträgt. Der Katalysator der zweiten Stufe nimmt 70 bis 30 Gew.-% der Gesamthöhe der Katalysatorschicht in dem Reaktionsrohr von dem Gasauslaßrohr ab, ein.

Eine Kombination der Anwendung dieser geschichteten Katalysatorschicht mit der vorstehend abgehandelten Rückführung des Abgases ist die bevorzugteste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

030023/0875

In der vorliegenden Erfindung können die verschiedenen Verfahren, wie die nachfolgend unter (1), (2) und (3) aufgeführten, angewandt werden, um die Abgase zum Konverter zurückzuführen.

(1) Sämtliche Abgase von dem Kondensator werden durch das mit einem Katalysator vom Platin- oder Palladiumtyp gepackte katalytische Verbrennungssystem geführt und dann wird das Wasser aus dem Gas entfernt. Ein Teil des erhaltenen Gases wird zu dem Konverter zurückgeführt und mit dem Ausgangsgas vermischt.

(2) Das gesamte Abgas aus dem Kondensator wird zu einem zur Gewinnung von Maleinsäureanhydrid geeigneten Turm geführt. Ein Teil des mit Dampf bei der Temperatur des oberen Kolonnenendes gesättigten Abgases wird zu dem Konverter zurückgeführt und mit dem Ausgangsgas vermischt und der Rest wird zu einem katalytischen Verbrennungssystem geführt.

(3) Ein Teil dieses Abgases aus dem Kondensator wird ohne Entfernung des Wassers hieraus zu dem Konverter zurückgeführt und mit dem Ausgangsgas vermischt und der Rest des Abgases wird zu einem katalytischen Verbrennungssystem gefördert.

Das Verfahren (3) ist sehr einfach und wirtschaftlich im Vergleich zu den Verfahren (1) und (2). Es ist jedoch unmöglich, einen üblichen getragenen  $V_2O_5$ - $TiO_2$ -Katalysator mit einer hohen Selektivität für das Verfahren (3) einzusetzen. Beim Verfahren (3) erreicht die Konzentration des Dampfes am Einlaß des Konverters 5 bis 15 Vol.-%, obwohl sie entsprechend der Menge der o-Xylol-Beschickung variieren kann. Üblicherweise ist bei der Herstellung einer organischen Säure aus einer Kohlenwasserstoffverbindung

durch katalytische Oxidation das Mitreißen von Dampf in dem Reaktionsgas vorteilhaft, da Dampf als Beschleuniger für die Desorption des Produktes von der Katalysatoroberfläche wirkt und eine übermäßige Oxidationsreaktion hemmt. Die Anwendung des Katalysators vom üblichen  $V_2O_5$ - $TiO_2$ -Typ in Gegenwart von Dampf ist nachteilig, da, falls Naphthalin oder o-Xylol mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Dampf unter Anwendung des üblichen getragenen Katalysators vom  $V_2O_5$ - $TiO_2$ -Typ oxidiert wird, der Dampf extrem die Schädigung des Katalysators im Verlauf der Zeit beschleunigt. Wenn beispielsweise der in Beispiel 1 der JP-Patentveröffentlichung 4538/77 (US-PS 4 046 780) beschriebene Katalysator zu einer Höhe von 2,5 m in ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm gepackt, das Rohr in ein geschmolzenes Salzbad von 370 °C eingetaucht und ein Gasgemisch aus 10 Vol.% Dampf, 10 Vol.% Sauerstoff, 83 g/Nm<sup>3</sup> (Verhältnis o-Xylol/molekularer Sauerstoff) von o-Xylol und Stickstoff durch die Katalysatorschicht bei einer Raumströmungsgeschwindigkeit von 2 500 Std.<sup>-1</sup> geführt wurde, wurde Phthalsäureanhydrid in einer Ausbeute von mehr als 112 Gew.% in der Anfangsstufe der Reaktion nach Beginn erhalten, während die Differenz (abgekürzt  $\Delta T$ ) zwischen der Temperatur des Heißfleckens und der Temperatur des geschmolzenen Salzes etwa 60°C betrug. In etwa 2 Monaten seit Beginn der Umsetzung fiel jedoch der Wert  $\Delta T$  auf 20°C ab und die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid fiel auf 108 Gew.-% ab.

Der Grund hierfür wurde ausgedehnt untersucht und die folgenden Folgerungen wurden erhalten. Falls o-Xylol bei einem Verhältnis von o-Xylol/molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas von mehr als 80 g/Nm<sup>3</sup> bei einer niedrigeren Sauerstoffkonzentration als 12 Vol.-% oxidiert wird,



üben sowohl die Konzentration des o-Xylols als zu oxidierendes Material als auch die Sauerstoffkonzentration eine große Belastung auf den Katalysator aus. Zur Erhöhung der aktiven Stellen in diesem Fall kann ein höher belastbarer Katalysator hergestellt werden, indem der spezifische Oberflächenbereich von  $\text{TiO}_2$  als eine katalytisch aktive Substanz erhöht wird. Spezifisch wird die Anwendung von  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp mit einem spezifischen Oberflächenbereich von mindestens  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise etwa 10 bis  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , d.h.  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp mit einem primären Teilchendurchmesser von etwa 0,05 bis  $0,2 \mu\text{m}$ , bevorzugt. Die Anwendung dieses feinzerteilten  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp als Material für den Katalysator ist wirksam, um einen hoch belastbaren Katalysator zu erhalten, zeigte jedoch den Nachteil, daß die Geschwindigkeit der Verschlechterung des Katalysators hoch ist.

Verschiedene physikalische Analysen zeigten, daß, wenn der primäre Teilchendurchmesser von  $\text{TiO}_2$  kleiner ist, das Kristallwachstum von  $\text{TiO}_2$  in der Katalysatorschicht insbesondere an den Heißflecken zunimmt und die Katalysatoraktivität dementsprechend abnimmt und daß, falls o-Xylol in Gegenwart von Dampf oxidiert wird, der Dampf die Kristallisation des  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu nadelartigen Kristallen beschleunigt und den Zustand der Dispersion des  $\text{V}_2\text{O}_5$  als aktive Stellen auf der Katalysatoroberfläche verschlechtert und infolgedessen die Aktivität des Katalysators verringert wird.

Somit wären getragene Katalysatoren vom  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ -Typ zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Oxidation von o-Xylol in Gegenwart von Dampf unter sehr hoch belastbaren Bedingungen industriell insignifikant, wenn der spezifische Oberflächenbereich des  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp als Rohmaterial einfach erhöht wird.

Im Rahmen der Erfindung wurden deshalb zahlreiche Untersuchungen zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit oder Beständigkeit des Katalysators unter hohen Belastungsbedingungen ausgeführt. Diese Untersuchungen führten zur Feststellung, daß die Anwendung eines  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp, das porös ist und einen Teilchendurchmesser praktisch von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 15 bis 40  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt, als Ausgangsmaterial für  $\text{TiO}_2$  zu einer markanten Verbesserung der Wärmedauerhaftigkeit, insbesondere der Dampfbeständigkeit des Katalysators führt und daß infolgedessen das vorstehend unter (3) beschriebene Verfahren in Gegenwart des erhaltenen Katalysators ausgeführt werden kann. Der Katalysator gemäß der Erfindung arbeitet sogar, wenn Dampf lediglich in einer Menge von etwa 0 bis 5 Vol.-% im Ausgangsgas enthalten ist und kann auch auf die Verfahren (1) und (2), die vorstehend beschrieben wurden, oder auf ein gewöhnliches one-pass-Verfahren angewandt werden.

Der Katalysator gemäß der Erfindung besteht grundsätzlich aus einem katalytisch aktiven Material, welches aus  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp, das nachfolgend einfach als  $\text{TiO}_2$  bezeichnet wird, welches porös ist und einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und mindestens einem der Materialien  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$  und  $\text{Tl}_2\text{O}$  aufgebaut ist, sowie einem porösen Träger, der hauptsächlich aus  $\text{SiC}$  aufgebaut ist und das katalytisch aktive Material darauf trägt.

Bei der besten Ausführungsform zur Anwendung des Katalysators im tatsächlichen Betrieb erfolgt die Einfüllung des Katalysators in das Reaktionsrohr in zwei Schichten (erste Stufe und zweite Stufe) und der Kataly-

sator mit dem spezifischen  $P_2O_5$ -Gehalt wird in den Ausgangsgaseinlaßteil (erste Stufe) eingefüllt und der Katalysator mit dem höheren  $P_2O_5$ -Gehalt als der im Ausgangsgaseinlaßteil eingesetzte Katalysator wird in den Produktgasauslaßteil (zweite Stufe) eingefüllt. Gemäß dieser Ausführungsform wird die Ausbildung von Heißflecken in der Katalysatorschicht gehemmt und infolgedessen wird die hohe Belastungseignung der Katalysatoren erhöht.

Die katalytisch aktiven Materialien des Katalysators am Gaseinlaßteil, welcher als Katalysator der ersten Stufe bezeichnet wird, ist aus 1 bis 20 Gewichtsteilen  $V_2O_5$ , 99 bis 80 Gewichtsteilen  $TiO_2$  und auf 100 Gewichtsteile der Summe dieser beiden Komponenten 0,01 bis 1 Gewichtsteil  $Nb_2O_5$ , 0,2 bis 0,4 Gewichtsteile  $P_2O_5$  und 0,05 bis 1,2 Gewichtsteile mindestens eines der Materialien  $K_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $Rb_2O$  und  $Tl_2O$  aufgebaut.

Das katalytisch aktive Material des Katalysators am Gasauslaßteil, das als Katalysator der zweiten Stufe bezeichnet wird, ist aus 1 bis 20 Gewichtsteilen  $V_2O_5$ , 99 bis 80 Gewichtsteilen  $TiO_2$  und auf 100 Gewichtsteile der Summe dieser beiden Komponenten 0,01 bis 1,0 Gewichtsteilen  $Nb_2O_5$ , 0,4 bis 1,2 Gewichtsteilen  $P_2O_5$  und 0,05 bis 1,2 Gewichtsteilen mindestens eines der Materialien  $K_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $Rb_2O$  und  $Tl_2O$  aufgebaut.

$TiO_2$  vom Anatastyp, welches porös ist und einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 0,7  $\mu m$  und einen spezifischen Oberflächenbereich von 10 bis 60  $m^2/g$ , vorzugsweise 15 bis 40  $m^2/g$  besitzt, wird als  $TiO_2$ -Ausgangsmaterial verwendet. Die Anwendung von  $TiO_2$  vom Anatastyp mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 0,4  $\mu m$  und einem spezifischen Oberflächenbereich von 15 bis

40 m<sup>2</sup>/g ist aus den vorstehend angegebenen Gründen ungünstig. Ein TiO<sub>2</sub> vom Anatastyp mit der einzigartigen Eigenschaft eines hohen spezifischen Oberflächenbereiches trotz seines großen Teilchendurchmessers wird durch Vermischen von Ilmenit mit 70 bis 80 %-iger konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, wobei die Materialien der vollständigen Umsetzung überlassen werden, worauf das Reaktionsprodukt mit Wasser zur Bildung einer wäßrigen Lösung von Titansulfat verdünnt wird, Eisenbruchstücke zugesetzt werden, das Eisen im Ilmenit reduziert wird, das Produkt zur Ausfällung und Abtrennung von Eisen-III-sulfat abgekühlt wird und eine wäßrige Lösung eines hoch reinen Titansulfates erhalten wird, worauf erhitzter Dampf von 150 bis 170°C in die wäßrige Lösung zur Hydrolyse und zur Ausfällung von wasserhaltigem Titanoxid eingeblasen wird und das Titanoxid bei einer Temperatur von 600 bis 900°C calciniert wird. Der spezifische Oberflächenbereich von 10 bis 60 m<sup>2</sup>/g entspricht einem Teilchendurchmesserbereich von 0,05 bis 20 µm des nicht-porösen TiO<sub>2</sub> vom Anatastyp (Primärteilchen). Demzufolge sind die erfindungsgemäß einzusetzenden TiO<sub>2</sub>-Teilchen als aggregierte Massen derartiger Primärteilchen zu betrachten. Die TiO<sub>2</sub>-Teilchen können jedoch nicht mittels mechanischer Maßnahmen wie Hammermühlen gebrochen werden und in diesem Bezug haben sie eine solche Festigkeit, daß sie als Primärteilchen betrachtet werden können.

In Abhängigkeit von dem rohen Ilmeniterz kann das TiO<sub>2</sub> Eisen, Zink, Aluminium, Mangan, Chrom, Calcium, Blei und dergleichen enthalten. Diese zufälligen Elemente sind für die Reaktion nicht schädlich, falls ihr Gesamtbetrag weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf TiO<sub>2</sub>, beträgt.

Die Rohmaterialien für  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $Cs_2O$ ,  $Rb_2O$  und  $Tl_2O$  können in geeigneter Weise unter solchen gewählt werden, welche sich nach dem Erhitzen zu Oxiden ändern, beispielsweise Sulfate, Ammoniumsalze, Nitrate, organische Säuresalze, Halogenide, Hydroxide derartiger Metalle.

Ein hauptsächlich aus SiC aufgebauter poröser Träger wird im Katalysator gemäß der Erfindung eingesetzt. Spezifisch hat der poröse Träger einen Aluminiumoxidgehalt von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, einen Siliciumcarbidgehalt von mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 98 Gew.-%, und eine scheinbare Porosität, die nachfolgend einfach als Porosität angegeben wird, von mindestens 10 %, vorzugsweise 15 bis 45 %. Ein typisches Beispiel für einen derartigen Träger ist einer, welcher durch Selbstverbindung eines Pulvers von SiC mit einer Reinheit von 98 % unter Einstellung der Porosität auf 15 bis 40 % erhalten wurde. Die Form des Trägers ist nicht besonders begrenzt, sofern seine Größe einen Durchmesser von 2 bis 15 mm besitzt. Kugelförmige oder kreisförmig zylindrische Träger sind zur leichteren Handhabung günstig.

Das katalytisch aktive Material wird auf dem Träger nach bekannten üblichen Verfahren getragen. Das einfachste Verfahren umfaßt die Einbringung einer feststehenden Menge des Trägers in eine für äußeres Erhitzen eingerichtete Drehtrommel und Aufsprühen einer Flüssigkeit, z.B. einer Aufschlammung, welche das katalytisch aktive Material enthält, auf den Träger, während die Temperatur bei 200 bis 300°C gehalten wird. Die geeignete Menge des getragenen katalytischen Materials beträgt 3 bis 15 g/100 cm<sup>3</sup> des Trägers, obwohl dies auch in Abhängigkeit von der Größe des Trägers variieren kann.

Das im Katalysator gemäß der Erfindung eingesetzte Titanoxid ist eine im wesentlichen aggregierte Masse von Primärteilchen, obwohl seine mechanische Festigkeit so hoch ist, daß es praktisch als Primärteilchen betrachtet werden kann. Der Teilchendurchmesser der Primärteilchen kann mittels eines Porosimeters vom Quecksilberpenetrationstyp gemessen werden. Damit demzufolge sowohl für den Katalysator der ersten Stufe als auch den Katalysator der zweiten Stufe gemäß der Erfindung das Erfordernis erfüllt wird, daß "das Gesamtvolumen der Poren mit einem Durchmesser von 0,15 bis 0,45  $\mu\text{m}$  in der Schicht des katalytisch aktiven Materials auf dem Träger zumindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70 %, gegenüber demjenigen mit Poren mit einem Durchmesser von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  in der Schicht aus dem katalytisch aktiven Material" beträgt, ist es notwendig, die Konzentration der Aufschlämmung entsprechend dem Teilchendurchmesser der Primärteilchen des Titanoxids einzuregeln, wie in der japanischen Patentveröffentlichung 41036/74 oder der US-PS 3 962 846 beschrieben ist. Falls poröses Titanoxid, welches aus Primärteilchen mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 0,005 bis 0,05  $\mu\text{m}$  besteht, verwendet wird, beträgt die Konzentration der Aufschlämmung 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%. Falls poröses Titanoxid, welches aus Primärteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,4  $\mu\text{m}$  besteht, beträgt die Aufschlämmungskonzentration 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%.

Der dabei erhaltene Katalysator wird dann bei 300 bis 600°C, vorzugsweise 350 bis 550°C während 2 bis 10 Std. in einem Luftstrom calciniert.

Katalysator und Verfahren gemäß der Erfindung sind am geeignetsten für die katalytische Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin unter Bildung von Phthalsäureanhydrid,

030023/0875

können jedoch auch für die katalytische Oxidation von Durol, Acenaphthen, Benzol und dergleichen zur Bildung der entsprechenden Carbonsäureanhydride angewandt werden.

Beim Gebrauch wird der in der vorstehenden Weise erhaltene Katalysator in ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 15 bis 40 mm und einer Länge von 1 bis 5 m gepackt. Vorzugsweise wird der Katalysator der ersten Stufe so gepackt, daß er 30 bis 70 % der Gesamthöhe der Katalysatorschicht vom Gaseinlaßteil einnimmt und der Katalysator der zweiten Stufe wird so gepackt, daß er den Rest (70 bis 30 % vom Gasauslaßteil) der Gesamthöhe der Katalysatorschicht einnimmt. Gewünschtenfalls kann der Katalysator auch in drei oder mehr Schichten gepackt werden. In diesem Fall muß der  $P_2O_5$ -Gehalt des Katalysators stufenweise vom Gaseinlaßteil bis zum Gasauslaßteil der Katalysatorschicht so erhöht werden, daß das vorstehende Erfordernis des  $P_2O_5$ -Gehaltes in der ersten Stufe und des Katalysators in der zweiten Stufe erfüllt wird.

Bei dem gestapelten Katalysator brauchen die anderen Komponenten außer  $P_2O_5$  und deren Bestandteilsanteile nicht stets gleich in den einzelnen Schichten sein und können in gewünschter Weise innerhalb der vorstehend aufgeführten Bereiche variiert werden.

Die katalytische Dampfphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin zur Bildung von Phthalsäureanhydrid unter Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysators wird üblicherweise durch Vermischen von o-Xylol oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas aus 5 bis 21 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 15 Vol.-% Dampf, 0 bis 3 Vol.-% Kohlendioxidgas, 0 bis 3 Vol.-% Kohlenmonoxid,

Rest Stickstoff, durchgeführt, wobei die Konzentration, welche mit GC für Gaskonzentration abgekürzt wird, des o-Xylols oder Naphthalins auf 5 bis 100 g je Nm<sup>3</sup> des molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases eingestellt wird und das Gasgemisch über die Katalysatorschicht bei einer Temperatur (Temperatur des Wärmeübertragungsmediums, das mit N.T. abgekürzt wird) von 300 bis 400°C, vorzugsweise 330 bis 380°C, und einem Druck von normalem Atmosphärendruck bis zu 10 at bei einer Raumgeschwindigkeit, die mit S.V. abgekürzt wird, von 1 000 bis 6 000 Std.<sup>-1</sup> (NTP) geführt.

Da der erfindungsgemäße Katalysator die Oxidationsreaktion von o-Xylol oder Naphthalin unter den vorstehenden Bedingungen katalysiert, wird es gemäß der Erfindung möglich, technisch ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid anzuwenden, welches die Zurückführung der Abgase umfaßt, welches, obwohl es äußerst wirtschaftlich ist, bisher in die Praxis bei Anwesenheit von üblichen Katalysatoren nicht überführt werden konnte. Bei diesem Verfahren werden der Katalysator der ersten Stufe und der Katalysator der zweiten Stufe gestapelt und in einen Wärmeaustauschkonverter mit mehreren Rohren eingefüllt und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Zunächst wird o-Xylol durch die Katalysatorschicht bei einem Wert GC von weniger als 40 g/Nm<sup>3</sup> des molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases geführt. Zu diesem Zeitpunkt wird die Temperatur des Ausgangsgases bei 100 bis 120°C gehalten. Das in Konverter verlassende Gas wird durch einen Wärmeaustauscher von mehreren Rohren geführt und auf 160°C abgekühlt. Dann wird das abgekühlte Gas zu einem Kühler geführt, der zur Gewinnung des Phthalsäureanhydrides geeignet ist, welcher mit feinen Rohren gefüllt ist, worin das Phthalsäureanhydrid kondensiert. Die Temperatur des Gases am Auslaß des Kühlers wird höher als



dem Taupunkt des Wassers entsprechend der Konzentration von o-Xylol gehalten. Das den Kühler verlassende Gas wird ohne Entfernung des Wassers hieraus teilweise zu dem Ausgangsgas zurückgeführt. Es wird mit Luft vermischt und erneut zu dem Konverter zusammen mit o-Xylol geführt. Dann nimmt die Menge der o-Xylol-Beschickung allmählich zu und in wirtschaftlicherer Weise wird der Wert G.C. auf 80 bis 90 g/Nm<sup>3</sup> des molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases erhöht. Zu diesem Zeitpunkt wird die Menge des zurückgeführten Abgases so gesteuert, daß die Konzentration des Sauerstoffes in dem Gas am Einlaßteil des Konverters nicht mehr als 12 Vol.-% beträgt. Wenn die Konzentration des o-Xylols bei diesem Wert gehalten wird, besteht das Gas am Einlaßteil des Konverters aus 9 bis 12 Vol.-% Sauerstoff, 0,3 bis 1,0 Vol.-% Kohlenmonoxid, 1 bis 4 Vol.-% Kohlendioxid, 8 bis 11 Vol.-% Dampf, 65 bis 75 Vol.-% Stickstoff und 1,7 bis 1,9 Vol.-% o-Xylol. Am Austritt des Kühlers beträgt die Konzentration des Dampfes 15 bis 18 Vol.-% auf Grund des im Konverter gebildeten Wassers. Infolgedessen muß die Temperatur des Gases am Austritt des Kühlers bei einer Schwelle oberhalb des Taupunktes von Wasser gehalten werden.

Zwischenprodukte wie Phthalid oder Tolualdehyd, die zum Ausgangsgas zurückzuführen sind, dienen vorteilhaft zur Erhöhung der Ausbeute an Phthalsäureanhydrid und sind in keiner Weise für den Katalysator schädlich. Da Benzoesäure, ein überoxidiertes im Kreislauf geführtes Produkt, eine Monocarbonsäure ist, wird sie sehr leicht in der Katalysatorschicht zersetzt und baut sich niemals im Kühler für das Phthalsäureanhydrid auf.

Der Teil des Abgases, der nicht im Kreislauf geführt wird, wird zu einem katalytischen Verbrennungssystem geführt und nach vollständiger Verbrennung dort an die

Atmosphäre freigegeben.

Selbstverständlich ist der Katalysator gemäß der Erfindung auch für andere Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid anwendbar, beispielsweise ein gewöhnliches Oxidationsverfahren, bei dem das Abgas nicht im Kreislauf geführt wird, bei einem Oxidationsverfahren, bei dem das gesamte Abgas in ein katalytisches Verbrennungssystem eingeführt wird und nach der Wasserentfernung ein Teil des Abgases zu dem Ausgangsgas zurückgeführt wird und einem Oxidationsverfahren, bei dem das gesamte Abgas zu einem Waschturm zur Rückgewinnung von Maleinsäureanhydrid geführt wird und ein Teil des Abgases vom Waschturm zu dem Ausgangsgas zurückgeführt wird.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren im einzelnen.

#### Beispiel 1

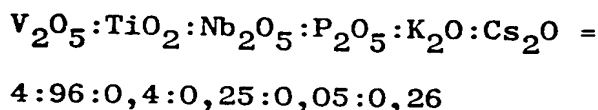
Auf 175°C erhitzter Dampf wurde in eine wäßrige Lösung, welche Titanylsulfat und Schwefelsäure enthielt, zur Bildung eines Niederschlages von Titanhydroxid ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) eingeblasen. Das Titanhydroxid wurde mit Wasser und einer Säure und wiederum mit Wasser gewaschen und dann bei 800°C während 4 Std. calciniert. Das calcinierte Produkt wurde in einem Luftdüsenstrom pulverisiert, so daß ein poröses  $\text{TiO}_2$  vom Anatastyp mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,5  $\mu\text{m}$  und einem BET-spezifischen Oberflächenbereich von 22  $\text{m}^2/\text{g}$  erhalten wurde.

Zu einer Lösung von 1,8 kg Oxalsäure in 70 l entionisiertem Wasser wurden 0,86 kg Ammoniummetavanadat,

0,136 kg Niobchlorid, 0,067 kg Ammoniumdihydrogenphosphat, 0,01 kg Kaliumhydroxid und 0,0556 kg Cäsiumsulfat zugegeben und gründlich verrührt. Zu der erhaltenen wäßrigen Lösung wurden 16 kg des vorstehend hergestellten  $\text{TiO}_2$  zugegeben und das Material vollständig während 40 Min. in einer Emulgiermaschine zur Bildung der Katalysatoraufschlämmung emulgiert.

150 l eines selbstverbundenen SiC mit einer Porosität von 37 % und einem Teilchendurchmesser von 5 mm als Träger wurden in einen Drehofen aus rostfreiem Stahl, der zur äußeren Erhitzung eingerichtet war und einen Durchmesser von 2 m und eine Länge von 3 m hatte und auf 200 bis 250°C vorerhitzt war, eingebracht. Unter Drehen des Drehofens wurde die vorhergehend hergestellte Aufschlämmung auf den Träger gesprüht, bis das katalytisch aktive Material in einer Menge von 8 g/100 cm<sup>3</sup> Träger abgeschieden war. Der erhaltene Katalysator wurde dann bei 550°C während 6 Std. unter Einleiten von Luft calciniert.

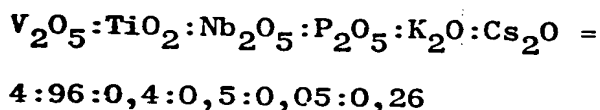
Die katalytisch aktiven Materialien hatten die folgende, auf das Gewicht bezogene Zusammensetzung



Die Porengrößenverteilung des in der vorstehenden Weise hergestellten Katalysators wurde mittels eines Porosimeters vom Quecksilberpenetrationstyp gemessen. Es wurde gefunden, daß das Gesamtvolumen der Poren mit einer Größe von 0,15 bis 0,45  $\mu\text{m}$  88 % des Gesamtvolumens der Poren mit keiner größeren Größe als 10  $\mu\text{m}$  betrug, wobei dies als "Volumen der Poren mit einer Größe von 0,15 bis 0,45  $\mu\text{m}$  beträgt 88 %" abgekürzt wird. Der erhaltene

Katalysator wird als Katalysator der ersten Stufe bezeichnet.

Bei der vorstehenden Herstellung der Katalysator-aufschlammung wurde die Menge des Ammoniumdihydrogenphosphates zu 0,134 kg geändert und ansonsten das gleiche Verfahren wiederholt. Dabei wurde ein Katalysator erhalten, worin das katalytisch aktive Material die folgende auf das Gewicht bezogene Zusammensetzung hatte



Das Volumen der Poren mit einer Größe von 0,15 bis 0,45  $\mu\text{m}$  betrug 86 %. Der erhaltene Katalysator wird als Katalysator der zweiten Stufe bezeichnet.

Zunächst wurde der Katalysator der zweiten Stufe zu einer Höhe von 1,2 m in einen Wärmeaustauscherkonverter mit mehreren Rohren, der aus 250 Eisenrohren mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3 m bestand, deren innere Oberflächen rostfest waren und mit Phosphorsäure behandelt worden waren, gepackt. Dann wurde der Katalysator der ersten Stufe zu einer Höhe von 1,25 m so eingepackt, daß er auf der Oberseite des Katalysators zu einer Höhe von 1,25 m lag. Ein geschmolzenes Salz als Wärmeübertragungsmedium wurde durch den Konverter geführt, um die Temperatur bei 370°C zu halten.

Ein Gasgemisch aus o-Xylol und Luft, das auf 120°C vorerhitzt war, wurde in den Konverter von seinem oberen Teil mit einer Raumgeschwindigkeit von 2 500 Std.<sup>-1</sup> (NTP) eingeführt und die Konzentration des o-Xylols wurde bei 40 g/Nm<sup>3</sup> Luft gehalten. Dann wurde ein Abgaszirkulierergebläse in Betrieb genommen und, wenn die Konzentration

des Sauerstoffes in dem Ausgangsgas am Einlaß des Konverters 10 % erreichte, wurde die Menge der o-Xylol-Beschickung allmählich erhöht und schließlich wurde ein Wert von  $83 \text{ g/Nm}^3$  des molekularen Sauerstoff enthaltenen Gases erreicht. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Menge des im Kreislauf geführten Abgases mit einer Erhöhung der Menge der o-Xylol-Beschickung so gesteuert, daß die Konzentration des Sauerstoffes in dem Gas am Einlaß des Konverters bei 10 Vol.-% gehalten wurde.

Das den Konverter verlassende Gas wurde auf  $160^\circ\text{C}$  im Wärmeaustauscher abgekühlt und in einen Schalterkühler zur Auskristallisation von Phthalsäureanhydrid eingeführt. Das den Kühler verlassende Abgas wurde, während die Temperatur des Auslasses des Kühlers bei  $77^\circ\text{C}$  gehalten wurde, weiterhin durch eine bei 120 bis  $130^\circ\text{C}$  gehaltene Leitung zur Vermischung von 58 % hiervon mit Luft geführt. Das Gemisch wurde dann in den Konverter eingeführt. Der Rest des Abgases (42 %) wurde zu einem katalytischen Verbrennungssystem geführt und nach vollständiger Verbrennung an die Atmosphäre freigesetzt. Unter diesen Bedingungen erreichte die Konzentration des Dampfes im Gas am Einlaß des Konverters etwa 9 %. In einem langzeitigen Betrieb über etwa 1 Jahr wurden die in Tabelle I aufgeführten Reaktionsergebnisse erhalten.

Tabelle I

Reak- tions- zeit	N.T. (°C)	S.V. (Std. <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthalsäure- anhydrid (Gew.-%)	$\Delta T_1$ *) (°C)	$\Delta T_2$ **) (°C)
Anfangs- stufe	370	2 500	83	113,6	68	25
2 Mona- te	370	2 500	83	113,8	65	27
6 Mona- te	372	2 500	83	113,1	67	24
12 Mona- te	375	2 500	83	112,7	64	29

\*)  $\Delta T_1 = \Delta T$  mit dem Katalysator der ersten Stufe  
(dasgleiche trifft auch für die folgenden Ta-  
bellen zu)

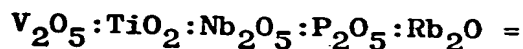
\*\*)  $\Delta T_2 = \Delta T$  mit dem Katalysator der zweiten Stufe  
(dasgleiche trifft auch für die folgenden Ta-  
bellen zu).

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 erhaltene Titanhydroxid wurde bei 750°C während 4 Std. calciniert und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 zur Bildung eines porösen TiO<sub>2</sub> vom Anatastyp mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,45 µm und einem spezifischen BET-Oberflächenbereich von 28 m<sup>2</sup>/g behandelt. In der gleichen Arbeitsweise wie in Beispiel 1 wurden Katalysatoren mit den folgenden

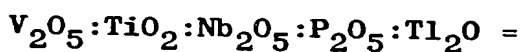
**Zusammensetzungen durch Anwendung des erhaltenen  $TiO_2$  vom Anatastyp und eines aus 2 Gew.-% Aluminiumoxid, 92 Gew.-% Siliciumcarbid, Rest Kieselsäure, aufgebauten geformten Katalysators mit einer Porosität von 42 % und einem Durchmesser von 5 mm hergestellt.**

Katalysator der ersten Stufe



15:85:0,5:0,35:0,40 (auf das Gewicht bezogen)

Katalysator der zweiten Stufe



8:92:0,5:1,0:0,8 (auf das Gewicht bezogen)

Das Volumen der Poren mit einer Größe von 0,15 bis 0,45  $\mu m$  betrug 83 % beim Katalysator der ersten Stufe und 86 % beim Katalysator der zweiten Stufe.

In ein rostfreies Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3 m wurde der Katalysator der ersten Stufe zu einer Höhe von 0,8 m gepackt und der Katalysator der zweiten Stufe zu einer Höhe von 1,7 m gepackt. Ein aus 10 Vol.-% Sauerstoff, 12 Vol.-% Dampf und 78 Vol.-% Stickstoff aufgebautes Synthesegas wurde mit 40 g/Nm<sup>3</sup> des Synthesegases an o-Xylol vermischt und das Gasgemisch durch die Katalysatorschichten geführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II

Reak- tions- zeit	N.T. (°C)	S.V. (Std. <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthalsäure- anhydrid (Gew.-%)	$\Delta T_1$ (°C)	$\Delta T_2$ (°C)
Anfangs- stufe	373	3 000	80	112,8	71	21
3 Mona- te	375	3 000	80	112,5	68	24
6 Mona- te	378	3 000	80	112,4	70	20

Beispiel 3

Das in Beispiel 1 erhaltene Titanhydroxid wurde bei 850°C während 6 Std. calciniert und nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 behandelt, so daß ein poröses TiO<sub>2</sub> vom Anatastyp mit einem spezifischen BET-Oberflächenbereich von 17 m<sup>2</sup>/g erhalten wurde. Katalysatoren der folgenden Zusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 unter Anwendung dieses TiO<sub>2</sub> und eines kugelförmigen Pulvers aus selbstverbundenem SiC mit einer Porosität von 35 % als Träger hergestellt.

Das Volumen der Poren mit einer Größe von 0,15 bis 0,45 µm betrug 80 % im Katalysator der ersten Stufe und 84 % im Katalysator der zweiten Stufe.

In ein rostfreies Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Höhe von 5 m wurde der Katalysator der ersten Stufe zu einer Höhe von 1,8 m und der



Katalysator der zweiten Stufe zu einer Höhe von 1,2 m eingepackt. Ein Synthesegas aus 11 Vol.-% Sauerstoff, 10 Vol.-% Dampf und 79 Vol.-% Stickstoff wurde mit 85 g/Nm<sup>3</sup> Synthesegas an o-Xylol vermischt. Das Gasgemisch wurde durch die Katalysatorschicht zur Umsetzung geführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Tabelle III

Reaktions- zeit	N.T. (°C)	S.V. (Std. <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthalsäure- anhydrid (Gew.-%)	$\Delta T_1$ (°C)	$\Delta T_2$ (°C)
Anfangs- stufe	570	2 700	85	113,3	78	32
3 Mona- te	370	2 700	85	113,4	75	36
6 Mona- te	372	2 700	85	113,4	76	33

Beispiele 4 und 5

In ein rostfreies Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 27 mm und einer Höhe von 3 m wurde der in Beispiel 1 erhaltene Katalysator der ersten Stufe zu einer Höhe von 1,5 m und der in Beispiel 1 erhaltene Katalysator der zweiten Stufe zu einer Höhe von 1,5 m gepackt. Unter Anwendung von Luft als Oxidationsmittel wurde o-Xylol unter den in Tabelle IV angegebenen Bedingungen unter Anwendung der erhaltenen Katalysatorschichten oxidiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV enthalten.

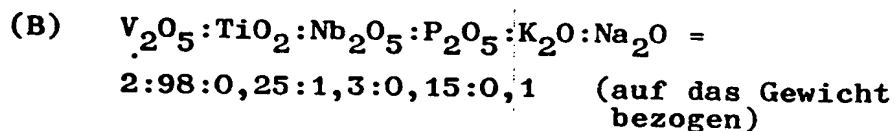
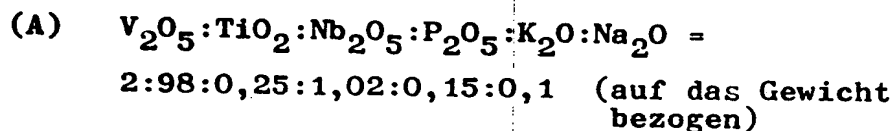
Tabelle IV

Reaktionszeit		N.T. (°C)	S.V. (Std. <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthal- säurean- hydrid (Gew.-%)	Δ T <sub>1</sub> (°C)	Δ T <sub>2</sub> (°C)
Bei- spiel 4	An- fangs- stufe	360	3 000	40	116,8	45	18
	3 Mo- nate	360	3 000	40	116,4	44	18
	6 Mo- nate	360	3 000	40	116,5	44	19
Bei- spiel 5	An- fangs- stufe	365	2 700	60	114,1	68	28
	3 Mo- nate	365	2 700	60	113,8	66	28
	6 Mo- nate	365	2 700	60	113,6	65	30

Vergleichsbeispiel 1

Ammoniumtitansulfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  wurde auf 900°C während etwa 3 Std. gemäß Beispiel 1 der japanischen Patentveröffentlichung 4538/77 erhitzt und durch einen Luftdüsenstrom zu einem fein zerteilten  $\text{TiO}_2$  vom Anatas-typ mit einem primären Teilchendurchmesser von 0,25  $\mu\text{m}$  und einem spezifischen Oberflächenbereich von 15  $\text{m}^2/\text{g}$  pulverisiert. Unter Anwendung eines selbstverbundenen SiC-Trägers mit einem Teilchendurchmesser von 6 mm und einer Porosität von 35 % wurden Katalysatoren der folgenden Zusammensetzungen

in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.



In ein rostfreies Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3 m wurde der Katalysator (A) zu einer Höhe von 1,25 m am Gaseinlaßteil und der Katalysator (B) zu einer Höhe von 1,5 m am Gasauslaßteil gepackt. Zwei derartige Konverter wurden ausgebildet. Die Oxidation von o-Xylol wurde während eines langen Zeitraumes unter den gleichen Belastungsbedingungen durchgeführt, wobei jedoch in einem Konverter der Gehalt des Dampfes im Einlaßgas auf 0 eingestellt wurde und im anderen Konverter der Gehalt des Dampfes im Einlaßgas auf 10 Vol.-% eingestellt wurde. Die Ergebnisse sind aus Tabelle V zu entnehmen.

Tabelle V

Zusammensetzung des Einlaßgases		Reaktionszeit	N.T. (°C)	S.V. (Std. <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthal-säureanhydrid (Gew.-%)
O <sub>2</sub>	10 %	Anfangsstufe	375	2 500	85	114,8
H <sub>2</sub> O	0					
o-Xylol	85 g/Nm <sup>3</sup>	3 Monate	376	2 500	85	114,4
N <sub>2</sub>	Rest	6 Monate	378	2 500	85	114,1
O <sub>2</sub>	10 %	Anfangsstufe	375	2 500	85	114,9
H <sub>2</sub> O	10 %					
o-Xylol	85 g/Nm <sup>3</sup>	3 Monate	381	2 500	85	109,1
N <sub>2</sub>	Rest	6 Monate	387	2 500	85	107,2

Vergleichsbeispiele 2 und 3

Katalysatoren wurden in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 und 4 der japanischen Patentveröffentlichung 4538/77 hergestellt, wobei jedoch ein selbstverbundenes SiC-Pulver mit einem Teilchendurchmesser von 5 mm und einer Porosität von 35 % verwendet wurde. In ein rostfreies Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3 m wurde der Katalysator der ersten Stufe und der Katalysator der zweiten Stufe jeweils zu einer Höhe von 1,25 m eingepackt. Ein aus 10 Vol.-% Sauerstoff, 10 Vol.-% Dampf und 80 Vol.-% Stickstoff bestehendes Gas wurde mit 83 g/Nm<sup>3</sup>

an o-Xylol vermischt und das Gasgemisch wurde durch die Katalysatorschicht zur Umsetzung des o-Xylols geführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI enthalten.

Tabelle VI

Reaktionszeit	N.T. (°C)	S.V. (Std. <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthal- säurean- hydrid (Gew.-%)	$\Delta T_1$ (°C)	$\Delta T_2$ (°C)	
Ver- gleichs- bei- spiel 2 <sup>*)</sup>	An- fangs- stufe	375	2 500	83	113,7	67	21
	3 Mo- nate	381	2 500	83	110,3	53	32
	6 Mo- nate	386	2 500	83	108,1	38	43
Ver- gleichs- bei- spiel 3 <sup>**)</sup>	An- fangs- stufe	385	2 500	83	113,3	64	19
	3 Mo- nate	393	2 500	83	109,3	47	34
	6 Mo- nate	401	2 500	83	107,3	32	51

<sup>\*)</sup> Katalysator entsprechend Beispiel 1 der japanischen Patentveröffentlichung 4538/77

<sup>\*\*)</sup> Katalysator gemäß Beispiel 4 der japanischen Patentveröffentlichung 4538/77

Beispiel 6

Die folgenden beiden Katalysatoren wurden gemäß Beispiel 1 unter Anwendung des in Beispiel 1 erhaltenen  $\text{TiO}_2$  hergestellt. Der verwendete Träger war selbstverbundenes SiC-Pulver mit einem Teilchendurchmesser von 5 mm und einer Porosität von 35 %.

Vol.-% der Poren  
mit einer Größe  
von 0,15 bis  
0,45  $\mu\text{m}$

---

A:  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Rb}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  85  
4 : 98 : 0,6 : 0,35: 0,3

B:  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Rb}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  88  
2 : 98 : 0,6 : 0,35: 1,1

In einen Wärmeaustauscherkonverter aus mehreren Rohren, bestehend aus 20 rostfreien Stahlrohren mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3,5 m, wurde der Katalysator B zunächst zu einer Höhe von 1,5 m gepackt und auf die Oberseite desselben wurde der Katalysator A zu einer Höhe von 1,5 m gestapelt. Ein geschmolzenes Salz als Wärmeübertragungsmedium wurde durch den Konverter geführt, um die Temperatur bei 365°C zu halten.

Ein auf 120°C vorerhitztes Gasgemisch aus o-Xylol und Luft wurde in den Konverter von seinem oberen Teil mit einer Raumgeschwindigkeit von 2 000  $\text{Std.}^{-1}$  (NTP) eingeführt. Zunächst wurde die Konzentration des o-Xylol bei 40  $\text{g/Nm}^3$  Luft gehalten. Dann wurde ein Abgaszirkuliergebläse in Betrieb gesetzt und, wenn die Konzentration des Sauerstoffes in dem Ausgangsgas 11 Vol.-% erreicht

G30023/0875

hatte, wurde die Konzentration an o-Xylol allmählich erhöht und schließlich auf  $100 \text{ g/Nm}^3$  des molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases gebracht. Die Menge des im Kreislauf geführten Abgases wurde entsprechend der Erhöhung der Menge der o-Xylol-Beschickung so gesteuert, daß die Konzentration an Sauerstoff im Ausgangsgas bei 11 Vol.-% gehalten wurde.

Das den Konverter verlassende Gas wurde auf  $160^\circ\text{C}$  im Wärmeaustauscher abgekühlt und in einen Schaltkühler zur Auskristallisation von Phthalsäureanhydrid eingeführt. Hierbei wurden etwa 33 % des gesamten gebildeten Phthalsäureanhydrids im flüssigen Zustand gewonnen. Das Abgas wurde aus dem Kühler abgezogen, während die Temperatur des Auslasses des Kühlers bei  $78^\circ\text{C}$  gehalten wurde, und wurde zu einem Turm zur Rückgewinnung von Maleinsäureanhydrid geführt. Etwa 35 % des Abgases, welches gesättigten Dampf enthielt, bei einer Temperatur der Turmspitze von  $35^\circ\text{C}$  wurde zu dem Ausgangsgas zurückgeführt. Der Rest wurde an die Atmosphäre durch ein vollständiges Verbrennungssystem freigesetzt. Unter diesen Bedingungen betrug die Konzentration des Dampfes im Ausgangsgas etwa 3 %. Bei einem langzeitigen Betrieb über etwa 6 Monate wurden die in Tabelle VII aufgeführten Versuchsergebnisse erhalten.

Tabelle VII

Reaktions- zeit	N.T. (°C)	S.V. (Std.- <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthal- säurean- hydrid (Gew.-%)	$\Delta T_1$ (°C)	$\Delta T_2$ (°C)
Anfangs- stufe	365	2 000	100	111,9	65	35
3 Monate	367	2 000	100	111,8	63	37
6 Monate	370	2 000	100	111,5	60	40

Beispiel 7

Das gleiche wasserhaltige Titanoxid, wie in Beispiel 1 erhalten, wurde bei 700°C während 5 Std. in einem Luftstrom calciniert und mittels eines Luftdüsenstromes pulverisiert, so daß poröses TiO<sub>2</sub> mit einem Teilchendurchmesser von 0,45 µm und einem spezifischen Oberflächenbereich von 33 m<sup>2</sup>/g erhalten wurde.

Die folgenden beiden Katalysatoren wurden gemäß Beispiel 1 unter Anwendung eines selbstverbundenen SiC-Trägers mit einem Teilchendurchmesser von 5 mm und einer Porosität von 35 % hergestellt.



Porenvolumen mit  
einer Größe von  
0,15 bis 0,45  $\mu\text{m}$

A: $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Rb}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$	80
15 : 85 : 1,0 : 0,28:0,35	
B: $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Rb}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$	82
15 : 85 : 1,0 : 0,28: 1,0	

In den gleichen Konverter wie in Beispiel 6 wurde zunächst der Katalysator B zu einer Höhe von 1 m gepackt und dann wurde der Katalysator A zu einer Höhe von 1,5 m aufgestapelt. Die Temperatur des Wärmeübertragungsmediums wurde bei 360°C gehalten. Ein Gasgemisch aus Naphthalin und Luft wurde auf 140°C vorerhitzt und in den Konverter vom oberen Teil mit einer Raumgeschwindigkeit von 3 000 Std.<sup>-1</sup> eingeführt. Die Konzentration an Naphthalin wurde zunächst bei 40 g/Nm<sup>3</sup> Luft gehalten und dann wurde nach der gleichen Arbeitsweise wie in Beispiel 6 die Konzentration des Naphthalins schließlich auf 60 g/Nm<sup>3</sup> des molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases erhöht.

Die Temperatur am Oberteil des Turmes für die Rückgewinnung des Maleinsäureanhydrides und des Chinons wurde bei 35°C gehalten. Das Verhältnis von Abgas, welches zurückgeführt wurde, betrug 66 % (Konzentration an Sauerstoff im Gas am Einlaßteil des Konverters 11 Vol.-%) und die Konzentration des Dampfes im Gas am Einlaß des Reaktors betrug etwa 4 %.

Die Ergebnisse bei den Versuchen sind in Tabelle VIII aufgeführt.

20.11.70

2948163

- 36 -

Tabelle VIII

Reaktions- zeit	N.T. (°C)	S.V. (Std. <sup>-1</sup> )	G.C. (g/Nm <sup>3</sup> )	Ausbeute an Phthal- säurean- hydrid (Gew.-%)	$\Delta T_1$ (°C)	$\Delta T_2$ (°C)
Anfangs- stufe	360	3 000	60	103,2	60	32
2 Monate	364	3 000	60	102,9	56	35
4 Monate	366	3 000	60	102,7	54	36
6 Monate	368	3 000	60	102,6	53	36

030023/0875